

EP 000423531 A  
APR 1991

<p>91-118843/17 E19 J04 VALC 16.10.89 VER ALUMINIUM WERKE AG (VELW) *EP -423-531-A 16.10.89-DD-333614 (24.04.91) B01j-29/04 C01b-35/12 <b>Stable shape-selective catalyst prodn. from crystalline borosilicate - obtd. by hydrothermal synthesis without using organic template cpd.</b> C91-051146 R(AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE)</p>	<p>E(10-J2D, 31-Q7) J(4-E4) N(1-A1, 1-C1, 1-D)</p>
<p>Prodn. of shape-selective catalysts (I) which are stable for long periods, involves treatment of a synthetic crystal- line borosilicate (II) with the compsn:  0.01-1.0 Na<sub>2</sub>O.1.0 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).12-50 SiO<sub>2</sub>  in the dehydrated state, in which the B/Al molar ratio = 0.01-3.0, produced by crystallisation under hydrothermal conditions at 403-593 K without adding organic or N cpds. (II) is treated with an inorganic acid (IIIA) or ammonium salt (IIIB) soln., filtered, dried, ground and then condi- tioned in an atmos. contg. steam and/or alcohol at 373-1073 K.  <u>USE/ADVANTAGE</u> (I) are useful for conversion of hydrocarbons and</p>	<p>organic substances with functional hetero-atoms, giving high selectivity. The process is economical and environmentally friendly in operation, since (II) are prepd. without using organic template cpds.  <u>PREFERRED COMPOSITION</u> (IIIA) is HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl; and (IIIB) is NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>OH.  <u>PREFERRED CONDITIONS</u> Treatment with (III) is carried out at 293-383, pref. 353 K with a (III) concn. of 0.1-3, pref. 0.5 N and solid/ liq. ratio 1:1-20, pref. 1:10. Conditioning is carried out for 15 min to 24 h at 373-1073 K, pref. in an atmos. contg. MeOH. This pref. is followed by conditioning in air or an inert atmos. for 0.5-24 h at 673-1073 K. (I) is moulded with the aid of pseudoboehmite, silica sols with low alkali content, pptd. silica, lamellar silicates or clays, pref. using 10-90 wt.% zeolite and 10-90 wt.% mould- ing aid.</p> <p style="text-align: right;">WGW</p>

EP-423531-A+

© 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Thoebalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 401, McLean, VA22101, USA  
Unauthorised copying of this abstract not permitted

#### EXAMPLE

Catalysts were prepd. as follows, (A,B) being controls.

(A) A pentasil zeolite (IV) with the compsn.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30.2 \text{ SiO}_2$ , prepd. by another method (DD 207186), without using an organic template. 50 g (IV) were pulverised, stirred 3 h in 3 l 0.5 N  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  soln. at 363 K twice, filtered and washed to remove nitrate, when the Si/Al molar ratio was 15.2 and Na content 0.05 wt.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . The filter cake was mixed with a specially prepd. boehmite hydrosol and granulated. The wt. ratio of zeolite to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was 70:30. The granules were conditioned 3 h at 773 K.

(B) A borosilicate (IIA) with the compsn. (in dehydrated form)  $0.52 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.058 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.42 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{ SiO}_2$ , was prepd. from 1550 ml silica sol (339 g/l  $\text{SiO}_2$ ), 86 ml Na aluminate soln. (257 g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 235 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 43.9 g NaOH, 27.1 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and 3360 ml water by hydrothermal crystallisation for 48 h at 448 K, without adding an organic template cpd. (IIA) and (IV) had the same x-ray diffractogram. (IIA) was pulverised and treated twice with  $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$  soln., giving a Si/Al molar ratio of 26.2 and Na content of 0.03 wt.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , then converted to catalyst granules as for (A).

(C) 50 g (IIA), prepd. and pretreated as in (B), were treated in pure MeOH vapour for 5 h at 673 K and in air for 6 h at 873 K before conversion to catalyst granules.

500 mg catalyst were activated 1 h in dry  $\text{H}_2$  at 753 K, then used in the conversion of n-hexane in  $\text{H}_2$  at 283 K. The catalytic activity was (A) 250, (B) 190, (C) 180; and deactivation factor (A) 0.4, (B) 0.2, (C) 0.08 cf. a technical catalyst contg. ZSM-5.

35 g catalyst were used in the conversion of MeOH to mainly liquid hydrocarbons at 593 K, 3 MPa and a WHSV of 1.5 g/gh. The time taken for MeOH to break through the catalyst bed was (A) 24, (B) 80, (C) 135 h. (7pp016, RKMHDwgNo0/0)

(G) ISR: US3328119 FR2367701 CA1197498 EP-113473

EP-423531-A

© 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Thoebalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,

Suite 401, McLean, VA22101, USA

Unauthorised copying of this abstract not permitted

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 423 531 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90118807.8

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B01J 29/04, C01B 35/12**

(22) Anmeldetag: 01.10.90

(30) Priorität: 16.10.89 DD 333614

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.04.91 Patentblatt 91/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(71) Anmelder: **VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE  
AKTIENGESELLSCHAFT**  
Georg-von-Boeselager-Strasse 25  
W-5300 Bonn 1(DE)

Anmelder: **LEUNA-WERKE AG**  
Thälmann-Platz  
O-4220 Leuna 3(DE)

(72) Erfinder: **Becker, Karl, Dr.**  
August-Bebel-Strasse 2  
O-4807 Bad Kösen(DE)  
Erfinder: **Unger, Baldur, Dr.**

**Block 835/2**

**O-04090 Halle Neustadt(DE)**

Erfinder: **Thome, Roland, Dr.**

**Brüsseler Strasse 58**

**W-5300 Bonn 1(DE)**

Erfinder: **Tissler, Arno, Dr.**

**Koernicke Strasse 2**

**W-5300 Bonn 1(DE)**

Erfinder: **Bergk, Karl-Heinz, Prof. Dr.**

**Friedrich-Ebert-Strasse 77**

**O-04850 Weissenfels(DE)**

Erfinder: **Reschetilowski, Wladimir, Dr.**

**Hohe Strasse 36**

**O-07010 Leipzig(DE)**

(74) Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing.**  
**Vereinigte Aluminium-Werke AG**  
Georg-von-Boeselager-Strasse 25 Postfach  
2468  
W-5300 Bonn 1(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von formselektiven Katalysatoren mit hoher Langzeitstabilität.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen sowie heteroatomfunktionalisierten organischen Substanzen geeignet sind. Erfindungsgemäß erfolgt dies, indem ein unter hydrothermalen Bedingungen bei 403 bis 593 K in einer Kristallisation ohne Zusatz einer organischen oder Stickstoffverbindung hergestelltes synthetisches kristallines Borosilikat mit einer Zusammensetzung in dehydratisierter Form von 0,01 bis 1,0 Na<sub>2</sub>O \* 1,0 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 12 bis 50 SiO<sub>2</sub>, wobei das Molverhältnis B:Al = 0,01 bis 3,0 beträgt, mit einer anorganischen Säure oder Ammoniumsalzlösung behandelt, filtriert, getrocknet, gemahlen und anschliessend in wasserdampf- bzw. alkoholhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen von 373 K bis 1073 K getempert und nach Abkühlung unter Zusatz Formungsmittels zu Katalysatorformkörpern verarbeitet oder unter Zusatz eines Verformungsmittels zu Katalysatorformkörpern verarbeitet und anschließend in wasserdampf- bzw. alkoholhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen von 373 K bis 1073 K getempert wird.

EP 0 423 531 A1

von organischen Verbindungen mit hoher Langzeitstabilität einsetzen lassen, zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem ein unter hydrothermalen Bedingungen bei 403 bis 593 K in einer Kristallisation ohne Zusatz einer organischen oder Stickstoffverbindung hergestelltes synthetisches kristallines Borosilikat mit einer Zusammensetzung in dehydratisierter Form von 0,01 bis 1,0  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,0 (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 12$  bis 50  $\text{SiO}_2$ , wobei das Molverhältnis  $\text{B}/\text{Al} = 0,01$  bis 3,0 beträgt, mit einer anorganischen Säure oder Ammoniumsalzlösung behandelt, filtriert, getrocknet, gemahlen und anschließend in wasserdampf- bzw. alkoholhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen von 373 K bis 1073 K getempert und nach Abkühlung unter Zusatz eines Formungsmittels zu Katalysatorformkörpern verarbeitet und anschließend in wasserdampf- bzw. alkoholhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen von 373 K bis 1073 K getempert wird.

Überraschend war, daß die erfindungsgemäß behandelten Produkte eine hohe Stabilität bei der Umwandlung von organischen Substanzen aufweisen.

Als anorganische Säure zur Behandlung der Syntheseprodukte eignen sich insbesondere Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure, als Ammoniumsalze insbesondere Ammoniumnitrat, -sulfat, -chlorid, -karbonat oder -hydroxid. Die Behandlung wird bei Temperaturen von 293 K bis 373 K, vorzugsweise bei 353 K, einer Konzentration der Säure bzw. Ammoniumsalzlösung von 0,1 n bis 3 n, vorzugsweise 0,5 n und einem Feststoff zu Flüssigkeit-Verhältnis vorzugsweise von 1 zu 10 durchgeführt.

Die Formung des Zeolithpulvers kann unter Zusatz z.B. von Pseudoböhmit, alkaliarmen Kieselsäuresolen, Fällungskieselsäuren, Schichtsilikaten sowie Tonen nach den bekannten Verfahrensweisen erfolgen. Die Behandlung in wasserdampf- bzw. alkohol-, vorzugsweise methanolhaltiger Atmosphäre wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen 573 K und 873 K über einen Zeitraum von 15 Minuten bis 24 Stunden am Zeolithpulver oder auch an den Katalysatorformkörpern durchgeführt.

## 25 Ausführungsbeispiele

Es bedeuten Ma.-% Masseanteile in Prozent.

## 30 Katalysator A

50 g eines gemäß DD 207.186 hergestellten Pentasilzeoliths mit einer Zusammensetzung von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30,2 \text{ SiO}_2$  (dehydratisierte Form) wurde feingemahlen und zweimal jeweils für 3 Stunden in 3 l einer 0,5 n Ammoniumnitratlösung bei 363 K gerührt, filtriert und nitratfrei gewaschen. Das  $\text{Si}/\text{Al}$ -Molverhältnis betrug nach dieser Behandlung 15,2 und der Natriumgehalt lag bei 0,05 Ma.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Der Filterkuchen wurde einem speziell vorbereiteten Böhmitdrosol zugemischt und auf bekannte Weise zu Tropfkugeln geformt. Das Masseverhältnis der Feststoffgehalte von Zeolithkomponente zu Aluminiumoxid betrug 70 zu 30. Die Tropfkugeln wurden anschließend 3 Stunden bei 773 K getempert.

40

## Katalysator B

Die Synthese der dem Katalysator zugrundeliegenden Borosilikatkomponente erfolgt durch hydrothermale Kristallisation in einer aus folgenden Komponenten zusammengesetzten Reaktionsmischung:

45

1550 ml	Kieselsäuresol (339 g/l $\text{SiO}_2$ )
86 ml	Natriumaluminatlösung (257 g/l $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 235 g/l $\text{Na}_2\text{O}$ )
43,9 g	Natriumhydroxid
27,1 g	Borsäure
3360 ml	Wasser

50

bei 448 K und einer Kristallisationszeit von 48 Stunden ohne Zusatz einer als Template wirkenden organischen Verbindung. Das Syntheseprodukt wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen ergaben keine auffälligen Unterschiede bezüglich Reflexlage und -intensität in den Diffraktogrammen der Produkte entsprechend der Beispiele A und B.

Der Boroalumosilikatprobe gemäß Beispiel B konnte folgende Zusammensetzung (in dehydratisierter

## 2. Methanolumwandlung

35 g der Katalysatorformlinge wurden bei 593 K, einem Druck von 3 MPa und einer Belastung von 1,5 g/gh in einem Technikumsdruckreaktor zur Umwandlung von Methanol zu vorwiegend flüssigen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Als Maß für die Standzeit der Katalysatorproben diente die Reaktionsdauer bis zum Durchbruch des Methanols durch die Katalysatorschüttung.

Die Ergebnisse der Testreaktionen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1:

Katalysator	$\alpha$ , 673 <sup>1)</sup>	B, rel. <sup>2)</sup>	Standzeit, h
A	250	0,4	24
B	190	0,2	80
C (erfindungsgemäß)	180	0,08	135
D (erfindungsgemäß)	160	0,075	160
E (erfindungsgemäß)	170	0,09	120
F (erfindungsgemäß)	160	0,08	140

<sup>1)</sup> Der  $\alpha$ -Wert wurde wie in der oben genannten Literaturstelle bestimmt mit dem Unterschied, daß die Reaktionstemperatur nicht 811 K, sondern 673 K, betrug.

<sup>2)</sup> B, rel. stellt einen Relativwert des Desaktivierungsfaktors der untersuchten Beispielkatalysatoren bezüglich des Desaktivierungsfaktors eines technischen ZSM-5-haltigen Katalysators dar.

Der Zusatz in Form eines Verformungsmittels zu den Katalysatorformkörpern kann auf der Basis eines wasserlöslichen Zelluloseethers oder bevorzugt aus einem Additiv auf Mineralölbasis bestehen.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von formselektiven Katalysatoren mit hoher Langzeitstabilität, gekennzeichnet dadurch, daß ein unter hydrothermalen Bedingungen bei 403 bis 593 K in einer Kristallisation ohne Zusatz einer organischen oder Stickstoffverbindung hergestelltes synthetisches kristallines Borosilikat mit einer Zusammensetzung in dehydratisierter Form von  $0,01 \text{ bis } 1,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 12 \text{ bis } 50 \text{ SiO}_2$ , wobei das Molverhältnis B/Al = 0,01 bis 3,0 beträgt, mit einer anorganischen Säure oder Ammoniumsalzlösung behandelt, filtriert, getrocknet, gemahlen und anschließend in wasserdampf- bzw. alkoholhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen von 373 K bis 1073 K getempert und nach Abkühlung unter Zusatz eines Formungsmittels zu Katalysatorformkörpern verarbeitet oder unter Zusatz eines Verformungsmittels zu Katalysatorformkörpern verarbeitet und anschließend in wasserdampf- bzw. alkoholhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen von 373 K bis 1073 K getempert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als anorganische Säure Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure, als Ammoniumsalz Ammoniumnitrat, -sulfat, -chlorid, -karbonat, -hydrogenkarbonat und -hydroxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung mit Säure bzw. Ammoniumsalzlösung bei Temperaturen von 293 K bis 373 K, einer Konzentration der Säure bzw. Ammoniumsalzlösung von 0,1 n bis 3 n, und einem Feststoff zu Flüssigkeit-Verhältnis von 1 zu 1 bis 1 zu 20 durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung mit Säure oder Ammoniumsalzlösung bei 353 K mit einer 0,5 n Lösung und einem Feststoff zu Flüssigkeit-Verhältnis von 1 zu 10 durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung in wasserdampf- und/oder alkoholhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 373 K und 1073 K über eine Dauer von 15 Minuten bis 24 Stunden durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung in alkoholhaltiger Atmosphäre unter Verwendung von Methanol durchgeführt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 8807

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-3 328 119 (H.E. ROBSON) -----		B 01 J 29/04
A	FR-A-2 367 701 (STANDARD OIL) -----		C 01 B 35/12
A	CA-A-1 197 498 (CENTRE RESEARCH QUEBEC) -----		
D,A	EP-A-0 113 473 (IDEMITSU KOSAN) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 01 J C 01 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		18 Januar 91	
		Prüfer	
		LO CONTE C.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ... .. & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			